

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-48603

⑧ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月1日

A 01 N 37/22

8930-4H

31/14

8930-4H

33/06

8930-4H

37/10

8930-4H

A 61 L 9/01

M

8930-4H

D 06 M 13/165

6737-4C

23/00

9048-4L D 06 M 13/18

9048-4L 21/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 抗菌防臭材料

⑦ 特 願 平1-183005

⑦ 出 願 平1(1989)7月14日

⑧ 発 明 者 中 川 和 城 和歌山県和歌山市園部1590-48

⑨ 発 明 者 上 田 育 夫 和歌山県和歌山市園部1046-11

⑩ 出 願 人 和 歌 山 県 和歌山県和歌山市小松原通り1-1

⑪ 代 理 人 弁理士 杉本 勝徳 外1名

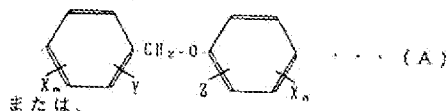
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

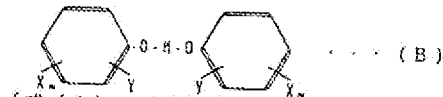
抗菌防臭材料

## 2. 特許請求の範囲

## (I) 一般式



## 一般式



(式(A)、(B)中、m, n = 0 または整数、

X = ハロゲン、Y, Z = -R, -NHR, -COOR, -OR, -NHCOCH<sub>3</sub> (但し、R = 水素またはアルキル基)、M = -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- )

で表されるハロゲン置換ベンジルフェニルエーテル類、ハロゲン置換ビスフェノキシメタン類、ハロゲン置換ビスフェノキシエチルエーテル類からなる群より選ばれた少なくとも1種の抗菌防臭薬剤が、基材に定着されてなる抗菌防臭材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

この発明は、繊維などの基材に抗菌防臭効果が付与された抗菌防臭材料に関する。

## 【従来の技術】

近年、細菌類、カビ類等の増殖による悪臭、繊維の着色や脆化等を防いだり、人体に対する皮膚病などの病原菌を防いだりするため、繊維等の基材に抗菌防臭加工を施した抗菌防臭材料を用いるようになってきている。特に、防臭効果に重点が置かれ、衣類や靴下などの防臭加工をはじめ、高齢化社会への移行による寝たきり老人の衛生問題等を解消するためにも、抗菌防臭材料が注目されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

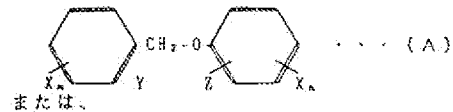
ところで、従来の抗菌防臭材料としては、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルやオクタデシル(3-トリメトキシシリプロピル)アンモニウムクロライドなどの抗菌防臭薬剤が繊維等の基材に定着されて形成されていたが、

2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルは、焼却時にダイオキシンが発生することが公表され、使用中止となった。一方、オクタデシル(3-トリメトキシシリプロピル)アンモニウムクロライドは、加工時に120℃以上になると分解し、染色布が変色をおこすと言う問題がある。しかも、カチオン性を有しているため、蛍光染料などのアニオン化物とのブロッキングが起こり、抗菌防臭効果が阻害されると言う傾向があり、家庭洗剤中の蛍光染料によって耐洗濯性が阻害されると言う問題もある。

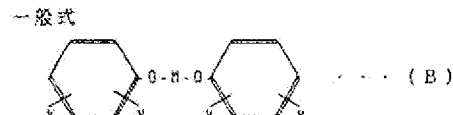
この発明は、このような事情に鑑みて、焼却時にダイオキシン等の有毒物質の発生がなくて安全性が高く、耐洗濯性に優れ、堅牢度の低下も少なく、かつ、染料等の変色もない抗菌防臭材料を提供することを目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

この発明は、このような目的を達成するために、一般式



または、



〔式(A)、(B)中、 $m, n = 0$ または整数、 $X = \text{ハロゲン}$ 、 $Y, Z = -R, -NHR, -COR, -OR, -NHCOR$ 、(但し、 $R = \text{水素またはアルキル基}$ )、 $M = -CH_2-, -CH_2-, -CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_n-$ 〕

で表されるハロゲン置換ベンジルフェニルエーテル類、ハロゲン置換ビスフェノキシメタン類、ハロゲン置換ビスフェノキシジエチルエーテル類からなる群より選ばれた少なくとも1種の抗菌防臭薬剤が、基材に定着されてなる抗菌防臭材料を要旨としている。

#### 【作用】

上記構成により焼却時等にダイオキシンの発生がなくなるとともに、蛍光染料により抗菌防臭効果が阻害されなくなる。

#### 【実施例】

以下に、この発明を、その実施例を参照しつつ詳しく説明する。

この発明にかかる抗菌防臭材料に用いられる基材としては、特に限定されないが、例えば、繊維、紙、布帛、プラスチック材料等が挙げられる。

また、この発明にかかる抗菌防臭材料に用いられる上記一般式(A)または(B)で表される抗菌防臭薬剤としては、例えば、2,4-ジクロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2,4-ジクロロフェニル-[4'-ジクロロベンジル]エーテル、3-メチル-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-アセチルアミノ-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、4-カボキシメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、4-カボキシエチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-カボキシメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、2-メトキシフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテ

ル、2-ヒドロキシフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテル、ビス(2,4-ジクロロフェノキシ)メタン、ビス(4-クロロフェノキシ)メタン、ビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)メタン、ビス(4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(2,4-ジクロロフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテル等が挙げられる。

これらの抗菌防臭薬剤は、特に限定されないが、たとえば、基材が繊維の場合その仕上げ加工において、上記抗菌防臭薬剤を溶媒または乳化剤で水に乳化分散させて分散液を作製し、この分散液をパディイング法・浸漬法・スプレー法などの公知の方法により繊維に定着させる第1の方法や、合成繊維材料やプラスチック材料に直接内部に練り込む第2の方法等により基材に定着することができる。このうち、第2の方法では、上記抗菌防臭薬剤が射出成形機や他の成形機中で溶融した樹脂と均等に混合されるため、仕上げ加工と異なり、耐洗濯性が数段良好になる傾向にある。

上記抗菌防臭薬剤の基材への定着量は、0.1～1.0重量%が望ましく、第1の方法のように付着により定着させる場合には、0.1～5重量%程度、特に、0.8～3重量%程度が良く、少なく過ぎると抗菌防臭効果が弱くなり、多すぎると安全性・繊維の風合・堅牢度・加工単価などの点で少し問題が出てくる。

なお、第1の方法のように付着により定着させる場合、基材に対する抗菌防臭薬剤の付着量の調整は、処理液濃度や絞り率の調節により行い、乾燥条件としては、通常70～200℃で30秒ないし30分程度が好ましい。

また、耐洗濯性をさらに向上させるために、上記抗菌防臭薬剤と樹脂とを併用するようにしても構わない。この場合の樹脂としては、たとえば、繊維素反応型樹脂（初期縮合尿素系樹脂、クリオギザール系樹脂等）、熱硬化型樹脂（縮合尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等）、熱可塑型樹脂（アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニ

ル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等）などが挙げられる。

なお、これら樹脂のうち、繊維素反応型樹脂、熱硬化型樹脂を併用すれば、樹脂用触媒により繊維上で強固な皮膜を形成し、上記抗菌防臭薬剤がマスキングされて、耐洗濯性がより向上する傾向がある。

さらに、これら樹脂とともに、樹脂加工を目的とした薬剤、たとえば、柔軟剤、撥水剤、防炎剤、吸水性、風合調節剤等を併用しても構わない。

#### （実施例1）

抗菌防臭薬剤として2-ヒドロキシフェニル-〔2',4'-ジクロロベンジル〕エーテルの1.8重量%メタノール溶液のバッド液を用意し、基材としての綿ブロード#40布（精練・漂白済み）をこのバッド液に1デ IPP シマッグルで1ニップしてビックアップ5.6%に絞ったのち、ピンテンターにて乾燥を105℃×1分間行い、抗菌防臭布を得た。なお、布への抗菌防臭薬剤の付着量は、1.0%o.w.f.であった。

#### （実施例2）

抗菌防臭薬剤としての2-ヒドロキシフェニル-〔2',4'-ジクロロベンジル〕エーテルが1.0重量部（以下、「部」とのみ記す）、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル（界面活性剤）1.0部、ポリオキシエチレン誘導体（界面活性剤）5部、ブチルセロソルブ1.0部、水6.5部からなる水溶性エマルジョン化物を用意し、さらに、この水溶性エマルジョン1.4部、4.0%ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素樹脂7部、5.0%塩化マグネシウム2.1部、水76.9部からなるバッド液を作製した。そして、基材としての綿ブロード#40布（精練・漂白済み）をこのバッド液に1デ IPP シマッグルで1ニップしてビックアップ7.3%に絞ったのち、ピンテンターにて乾燥を105℃×1分30秒、キュアリングを155℃×1分30秒行い、抗菌防臭布を得た。なお、布への抗菌防臭薬剤の付着量は、1.0%o.w.f.であった。

#### （実施例3）

抗菌防臭薬剤として2-メトキシフェニル-〔2',4'-ジクロロベンジル〕エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

#### （実施例4）

抗菌防臭薬剤として2,4-ジクロロフェニル-〔2',4'-ジクロロベンジル〕エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

#### （実施例5）

抗菌防臭薬剤として4-クロロフェニル-〔2',4'-ジクロロベンジル〕エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

#### （実施例6）

抗菌防臭薬剤として2,4-ジクロロフェニル-〔4'-クロロベンジル〕エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

#### （実施例7）

抗菌防臭薬剤として2,4-ジクロロフェニル-〔2'-クロロベンジル〕エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

#### （実施例8）

抗菌防臭薬剤として3-メチル-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例9)

抗菌防臭薬剤としてビス(4-クロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例10)

抗菌防臭薬剤としてビス(2,4-ジクロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例11)

抗菌防臭薬剤としてビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)メタンを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例12)

抗菌防臭薬剤として2-アセチルアミノ-4-クロロフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例17)

抗菌防臭薬剤としてビス(3-メチル-4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(比較例1)

抗菌防臭薬剤として2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(比較例2)

抗菌防臭薬剤としてオクタデシル(3-4トリメトキシシロプロピル)アンモニウムクロライドを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

繊維製品衛生加工協議会指定の方法に基づいて上記の実施例1～17および比較例1、2で得られた抗菌防臭布のそれぞれの抗菌性試験を実施した。その結果を第1表に示す。

臭布を得た。

(実施例13)

抗菌防臭薬剤として4-カルボキシルメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例14)

抗菌防臭薬剤として4-カルボキシルエチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例15)

抗菌防臭薬剤として2-カルボキシルメチルフェニル-[2',4'-ジクロロベンジル]エーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

(実施例16)

抗菌防臭薬剤としてビス(4-クロロフェノキシ)ジエチルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様にして抗菌防臭布を得た。

第1表

	ハローテスト法		菌数測定法		シェイク法	
	ハロー価	判定	増殖値差	判定	減少率	判定
実施例1	5mm	○	5.10以上	○	86.5%	○
実施例2	7mm	○	5.10以上	○	—	—
実施例3	3mm	○	5.10以上	○	66.5%	○
実施例4	—	—	4.36	○	—	—
実施例5	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例6	—	—	3.36	○	—	—
実施例7	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例8	—	—	3.36	○	—	—
実施例9	—	—	3.36	○	—	—
実施例10	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例11	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例12	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例13	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例14	—	—	4.36	○	—	—
実施例15	—	—	4.36	○	—	—
実施例16	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例17	—	—	5.10以上	○	—	—
比較例1	—	○	5.10以上	○	4.0%	×
比較例2	—	×	0.12	×	92.2%	○

第1表にみるように、実施例のものは、何れの布も抗菌防臭効果があり、しかも、薬剤による着色、変色、臭気なども全くなかった。なお、実施例2において得られた抗菌防臭布について、5回洗濯後のハローテスト法及び菌数測定法による抗菌試験を実施したところ、ハローテスト法においては、ハロー幅が4mmで判定が○、菌数測定法においては、増減値差が3.36で判定が○であり、耐洗濯性も確認できた。

この発明にかかる抗菌防臭材料は上記の実施例に限定されない。たとえば、上記の実施例では、基材が綿ブロード布であったが、他の天然繊維布でもよいし、合成繊維布でも構わない。また、上記の実施例では、抗菌防臭薬剤が1種類しか用いられていないが、2種類以上混合して用いるようにしても構わない。

#### 【発明の効果】

この発明にかかる抗菌防臭材料は、以上のように構成されているので、抗菌防臭効果を備えていることは勿論のこと、焼却時等にダイオキシンの

発生がなく非常に安全なものである。また、蛍光染料により抗菌防臭効果が阻害されないのので、耐洗濯性に優れている。

特許出願人 三木理研工業株式会社  
代理人 弁理士 杉本 勝徳  
同 弁理士 杉本 殿

#### 手続補正書 (自発)

平成1年8月30日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

平成1年特許願第183005号

#### 2. 発明の名称

抗菌防臭材料

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称 三木理研工業株式会社

代表者 三 木 保 二

#### 4. 代理人

住所 大阪市天王寺区悲田院町8-22

新皇和天王寺ビル TEL.06(772)6006

氏名 (7640) 杉 本 勝 徳

#### 5. 補正の対象

明細書

#### 6. 補正の内容

① 明細書の第7頁第16行ないし第17行に

「クリオギザール」とあるを、「グリオギザール」と補正する。

② 明細書の第13頁第10行ないし第11行に「オクタデシル(3-4 トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド」とあるを、「オクタデシル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド」と補正する。

③ 明細書の第14頁の第1表を別紙のとおり補正する。



第 1 表

	ハローテスト法		菌数測定法		シェイク法	
	ハロー幅	判定	増減値差	判定	減少率	判定
実施例1	5 mm	○	5.10以上	○	86.5%	○
実施例2	7 mm	○	5.10以上	○	—	—
実施例3	3 mm	○	5.10以上	○	66.5%	○
実施例4	—	—	4.36	○	—	—
実施例5	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例6	—	—	3.36	○	—	—
実施例7	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例8	—	—	3.36	○	—	—
実施例9	—	—	3.36	○	—	—
実施例10	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例11	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例12	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例13	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例14	—	—	4.36	○	—	—
実施例15	—	—	4.36	○	—	—
実施例16	—	—	5.10以上	○	—	—
実施例17	—	—	5.10以上	○	—	—
比較例1	12 mm	○	5.10以上	○	4.0%	×
比較例2	6 mm	×	0.12	×	92.2%	○